

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-055761

(43)Date of publication of application : 27.02.1996

(51)Int.Cl.

H01G 9/058

(21)Application number : 06-215371

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD
ELNA CO LTD

(22)Date of filing : 16.08.1994

(72)Inventor : KAZUHARA MANABU
HIRATSUKA KAZUYA
MORIMOTO TAKESHI
IKEDA KATSU HARU
KOBAYASHI MASANAO

(54) ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR AND MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electric double layer capacitor which has a low internal resistance.

CONSTITUTION: The polarizable electrode of an electric double layer capacitor is constituted of activated carbon connected by a binder containing fluorine- contained polymers which are soluble in an organic solvent and a conductivity giving agent. For the fluorine-contained polymers which are soluble in the organic solvent, polyvinylidene fluoride, fluoroolefin vinyl ether copolymerization polymer, tetrafluoroethylene-propylene copolymerization polymer or the like are used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-55761

(43)公開日 平成8年(1996)2月27日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/058		9375-5E	H 0 1 G 9/ 00	3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平6-215371	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日	平成6年(1994)8月16日	(71)出願人	000103220 エルナー株式会社 神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号
		(72)発明者	数原 学 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72)発明者	平塚 和也 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 宮本 治彦 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気二重層キャパシタおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】内部抵抗が低い電気二重層キャパシタを提供する。

【構成】電気二重層キャパシタの分極性電極が、有機溶剤に可溶の含フッ素ポリマーを含むバインダーで結合された活性炭と導電性付与剤とから構成されている。有機溶剤に可溶の含フッ素ポリマーには、ポリフッ化ビニリデン、フルオロオレフィンビニルエーテル共重合ポリマー、テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合ポリマー等が使用される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】セパレータを挟んで対向している集電体付きの分極性電極と電解液とを内蔵する電気二重層キャパシタであって、前記分極性電極がバインダーで結合された高比表面積活性炭と導電性付与剤とを主要構成要素とするものであり、前記バインダーが有機溶剤に可溶の含フッ素ポリマーであることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 2】前記分極性電極が 60～90 重量%の前記高比表面積活性炭、5～25 重量%の前記バインダーおよび残部の前記導電性付与剤を含むものである請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 3】前記含フッ素ポリマーがポリフッ化ビニリデン、フルオロオレフィンビニルエーテル共重合ポリマーまたはテトラフルオロエチレン-プロピレン共重合ポリマーである請求項 1 または 2 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 4】前記高比表面積活性炭が 1500～3000 m²/g の比表面積を有するものであり、前記導電性付与剤がアセチレンブラック及び／又はケッチェンブラックであり、前記集電体が粗面化されたアルミニウム箔又は粗面化されたステンレス箔であり、前記電解液が有機電解液である請求項 1～3 のいずれか 1 つに記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 5】前記集電体付きの分極性電極が前記含フッ素ポリマーの融点以上の温度で加熱プレスされたものである請求項 1～4 のいずれか 1 つに記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 6】高比表面積活性炭と、導電性付与剤と、有機溶剤に可溶の含フッ素ポリマーと、前記含フッ素ポリマーを溶解し得る有機溶剤とを主として混合したスラリーを集電体上にコートし、その後乾燥して前記有機溶剤を除去する工程を有することを特徴とする請求項 1 記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電気二重層キャパシタおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の電気二重層キャパシタは、集電体上に活性炭電極層を設けた 2 枚の電極の間にセパレータを介在させて、これらを電解液と共に金属ケース、封口板および両者を絶縁するガスケットによって密封するか、もしくは電極とセパレータとを巻回することにより電気二重層キャパシタ素子を構成し、この素子に電解液を含浸させてアルミニウムケース内に収納し、このアルミニウムケースの開口部に電解液が蒸発しないように封口部材を配置することにより構成している。

【0003】また、大電流大容量向けに積層平板型の電気二重層キャパシタも提案されている（特開平 4-15

4106、特開平 3-203311、特開平 4-286108）。この電気二重層キャパシタは、矩形に成型された正極と負極を、セパレータを正負両極の間に介在させて、交互に重ねて電極積層体を形成し、正極と負極の端部に正極リード部材および負極リード部材をかしめにより接続して電気二重層キャパシタ素子を形成し、この電気二重層キャパシタ素子をケースに収納して、電解液を素子に含浸し、上蓋で密閉することにより構成されている。

【0004】従来、電気二重層キャパシタの電極を製造するには、金属箔を集電体とし、バインダーとしてのポリテトラフルオロエチレンによって結合された活性炭と導電性付与剤とを用いた電極層を集電体と共に圧延ローラーにかけることによって、薄型電極を作成したり（特公昭 54-12620 号）、活性炭粉末、含フッ素ポリマー及びメチルアルコールからなるペーストをアルミニウムネット上に塗布したり（特開平 4-162510 号）、活性炭粉末とアセチレンブラックと水とメタノール混合溶液にカルボキシメチルセルロース水溶液を添加したスラリーを粗面化したアルミニウム箔に付着させたり（特開平 4-162510 号）、活性炭粉末とアセチレンブラックにバインダーとしてポリテトラフルオロエチレン水性ディスパーションおよびポリビニルピロリドンを加えた混合物をアルミニウムエキスパンドメタルに付着せしめたり（米国特許 4,327,400 号）する方法が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】自動車向け等のパワー用途向けに対しては単位体積当たりの高い容量と低い内部抵抗を同時に満足する高エネルギー密度かつ高出力密度の電気二重層キャパシタが要求され、また、メモリーバックアップ用の電気二重層キャパシタに対しても内部抵抗の低減が望まれている。しかしながら、上記の方法で製造される従来の電気二重層キャパシタの特性は実用上まだ不満足なものであった。

【0006】例えば、ポリビニルピロリドンは水溶性であると共に、電気二重層キャパシタに用いられる有機電解液、例えばプロピレンカーボネートに溶解して電気二重層キャパシタの特性を劣化させる欠点がある。バインダーとして用いられているポリテトラフルオロエチレンはいずれの溶媒にも溶けないため、活性炭および導電性付与剤との均一な混合が困難であり、良好なバインダーとはならない難点がある。

【0007】従って、本発明の目的は、上記課題を解決し、内部抵抗の小さい電気二重層キャパシタを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、セパレータを挟んで対向している集電体付きの分極性電極と電解液とを内蔵する電気二重層キャパシタであって、前記

分極性電極がバインダーで結合された高比表面積活性炭と導電性付与剤とを主要構成要素とするものであり、前記バインダーが有機溶剤に可溶の含フッ素ポリマーであることを特徴とする電気二重層キャパシタが提供される。

【0009】また、本発明によれば、高比表面積活性炭と、導電性付与剤と、有機溶剤に可溶の含フッ素ポリマーと、含フッ素ポリマーを溶解し得る有機溶剤とを主として混合したスラリーを集電体上にコートし、その後乾燥して前記有機溶剤を除去する工程を有することを特徴とする上記電気二重層キャパシタの製造方法が提供される。

【0010】電気二重層キャパシタの分極性電極のバインダーとして、有機溶剤に可溶の含フッ素ポリマーを用いれば、含フッ素ポリマーを有機溶剤に溶かした溶液に高比表面積活性炭と導電性付与剤とを均一に混合することが可能となり、その後、有機溶剤を除去すれば、高比表面積活性炭と導電性付与剤とがバインダーと均一に混合された分極性電極が得られ、その結果、電気二重層キャパシタの内部抵抗を低くすることができる。また、含フッ素ポリマーは電気二重層キャパシタに用いられるプロピレンカーボネート等の有機電解液に難溶であるので、電解液を変質して電気二重層キャパシタの特性を劣化させることもない。さらに、含フッ素ポリマーは耐熱性と耐薬品性にも優れているので、信頼性の高い電気二重層キャパシタが得られる。

【0011】この場合に使用される架橋剤を用いない含フッ素ポリマーとしては、少量でも大きい結合強度が得られるので、ポリフッ化ビニリデン $\{- (CF_2 - CH_2) - \}$ が好ましく、ポリフッ化ビニリデンのなかでも融点 $156 \sim 182^\circ C$ 、粒径 $1 \sim 10$ ミクロンのものが特に好ましい。この含フッ素ポリマーを溶解し得る有機溶剤としては、Nメチルピロリドン、トルエン、エチルアセテート、ジメチルフタレート等が、含フッ素ポリマーに対する溶解度が大きく使用量を少なくできるので、好ましく用いられる。例えば、融点 $156 \sim 182^\circ C$ 、粒径 $1 \sim 10$ ミクロンのポリフッ化ビニリデンをこれらの有機溶媒に溶解した溶液に活性炭粉末等の高比表面積導電体と導電性付与剤粉末とを添加混合してスラリーとなし、集電体箔上にコートせしめ、乾燥せしめて溶剤を除去することによって分極性電極を形成する。

【0012】また、更にプレスしたり、含フッ素ポリマーの融点以上に加熱すると、分極性電極が緻密かつ強固になり、その結果、電気二重層キャパシタの内部抵抗が小さくなるなど、その特性が向上するので好ましい。含フッ素ポリマーの融点以上に加熱しつつプレスすると特性の向上が著しいので、特に好ましい。

【0013】本発明の電気二重層キャパシタを製造する他の好ましい方法としては、含フッ素ポリマーとポリマー硬化剤を有機溶剤に溶かした溶液に、高比表面積活

炭と導電性付与剤とを添加混合してスラリーとなし、このスラリーを集電体上に付着コートせしめた後、乾燥と加熱により、有機溶剤の除去とポリマーの架橋を行ない、分極性電極を集電体上に形成する方法が挙げられる。

【0014】架橋剤を用いる含フッ素ポリマーとしては多くのポリマーが使用できるが、フルオロオレフィンビニルエーテル共重合体 $\{- (CF_2 - CF_2) - (CH_2 - CH(OR)) - \}$ の架橋ポリマーを使用するのが好ましい。耐熱性、耐薬品性に優れており、少量でも大きい結合強度が得られるからである。架橋剤としては、好ましくは、ポリイソシアネート類、アミン類、ビスフェノール類、パーオキシド類、ポリアミン類が用いられる。この含フッ素ポリマーと架橋剤を組み合わせたものは、ルミフロンの商品名（旭硝子社製）で市販されている。この場合に使用される有機溶剤としては、入手が容易で安価であるので、トルエン、キシレン等が好ましい。例えば、上記ポリマーと架橋剤とをトルエン、キシレン等の有機溶剤に溶解せしめた溶液に、活性炭粉末等の高比表面積導電体と導電性付与剤粉末とを添加混合してスラリーとなし、このスラリーを集電体箔上に付着コートせしめ、 $50 \sim 100^\circ C$ で乾燥して有機溶剤を除去し、 $100 \sim 180^\circ C$ に加熱することにより、架橋硬化させて分極性電極を形成する。

【0015】架橋剤を用いる含フッ素ポリマーの他の例としては、フルオロオレフィン共重合体 $\{- (CF_2 - CF_2) - (CH_2 - CH(CH_3)) - \}$ の架橋ポリマーを使用するのが好ましい。耐熱性、耐薬品性に優れており、少量でも大きい結合強度が得られるからである。この場合の架橋剤としてはアミン類、ビスフェノール類、パーオキシド類等が好ましく用いられる。このポリマーと架橋剤の組み合わせは、エイトシールの商品名（旭硝子社製）で市販されている。この場合に使用される有機溶剤としては、メチルエチルケトン、エチルアセテート等がこれ等に対する溶解性が良好なので好ましい。例えば、上記含フッ素ポリマーと架橋剤とを、メチルエチルケトン、エチルアセテート等の有機溶剤に溶解せしめた溶液に、活性炭粉末等の高比表面積活性炭と導電性付与剤粉末とを添加混合してスラリーとなし、このスラリーを集電体箔上に塗布し、 $50 \sim 100^\circ C$ で乾燥後、 $180 \sim 220^\circ C$ で加熱硬化させて分極性電極を形成する。このような架橋タイプの含フッ素ポリマー場合、主剤と硬化剤の配合比率は一般的に 5 対 1 程度が好ましく採用される。

【0016】また、このような架橋ポリマーを用いる場合であっても、更にプレスしたり、架橋含フッ素ポリマーの融点以上に加熱することによって、分極性電極が緻密かつ強固になり、その結果、内部抵抗を小さくできるなど電気二重層キャパシタの特性を向上させることができる。架橋含フッ素ポリマーの融点以上に加熱しつつブ

レスすることによってさらに特性が向上する。

【0017】本発明の高比表面積活性炭としては、好ましくは比表面積が大きい活性炭が用いられる。活性炭としては、平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以下、比表面積が $1500\sim3000\text{m}^2/\text{g}$ の粉末を使用すると容量が大きくなるので好ましい。活性炭粉末には活性炭繊維を混合し、併用することもできる。

【0018】導電性付与剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛、グラファイトウイスキー、酸化ルテニウム等が好ましく用いられる。

【0019】活性炭、導電性付与剤およびバインダーからなる分極性電極においては、実用的に好ましい容量と内部抵抗を得るために、活性炭が $60\sim90$ 重量%、導電性付与剤が $5\sim30$ 重量%、バインダーが $5\sim25$ 重量%の範囲とすることが好ましい。

【0020】集電体としては、電解液中で化学的、電気化学的に安定な導電体が好ましく用いられる。電解液が有機系の場合は、アルミニウム、ステンレス、チタン、タンタル等が好適に用いられる。電解液が水溶液の場合は、導電性ゴム、グラシーカーボン、グラファイト、ニッケル、鉛等が好ましく選択される。集電体の形状については、特に制約がないが、箔、板、エキスパンド状等が好ましく用いられる。特に箔状は電気二重層キャパシタの小型軽量化に適しているので特に好ましい。電気的接触を良好とするため、集電体の表面は粗面化されていることが好ましい。

【0021】電解液には、硫酸水溶液、硫酸ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、テトラアルキルホスホニウムテトラフルオロボレートのプロピレンカーボネート溶液、テトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレートのプロピレンカーボネート溶液、ガンマブチロラクトン溶液またはスルホラン溶液等が好ましく用いられる。非水系有機電解液を使用すれば耐電圧を $2.5\sim3.0\text{V}$ と高くでき、耐電圧が 1.0V 前後の水溶液系よりもエネルギー密度 $\{E=(CV^2)/2$ （ここで、 E はエネルギー密度、 C は容量、 V は電圧である。）が4倍程度高くとれる点で好ましい。

【0022】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0023】〔実施例1〕活性炭粉末（比表面積 $1800\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $8\mu\text{m}$ ）およびアセチレンブラックに N -メチルピロリドンを追加し、アルミナボールを用いてボールミル中で混合し、更にポリフッ化ビニリデン粉末（融点 $156\sim182^\circ\text{C}$ ）を N -メチルピロリドンに溶解せしめた溶液を追加し、再度ボールミル中で混合し、活性炭、アセチレンブラック及びポリフッ化ビニリデンからなる固形分を 15 重量%含むスラリーを得

た。固形分の組成は、活性炭 75 重量%、アセチレンブラック 14 重量%、ポリフッ化ビニリデン 11 重量%であった。このスラリーを厚さ 80 ミクロンのアルミニウムエッチング箔の片面に、バーコーターによりコートし 100°C および 185°C で乾燥した後、裏面に同様にコートし 100°C および 185°C で乾燥し、次いで 185°C でロール加熱プレスしてシート状電極を得た。得られたシート状電極から、図1に示すように、2枚の $58\text{mm}\times13\text{mm}$ の電極4、5を切り出した。電極4、5は、それぞれ、アルミニウムエッチング箔からなる集電体箔3の両面に、活性炭、アセチレンブラックおよびポリフッ化ビニリデンからなる分極性電極1、2がコートされた構成となっている。次に、分極性電極1、2の一部を剥し、この部分にアルミニウム製タブ端子8、9を溶接してそれぞれの電極4、5に接続し、電極4、5をセパレータ6を介して巻回する。然る後、 130°C で3時間真空乾燥した。その後、1モルのテトラエチルホスホニウムテトラフルオロボレートを含有するプロピレンカーボネート溶液を巻回した電極4、5とセパレータ6に含浸し、アルミニウムケース7中に挿入し、ブチルゴム製の封口ゴム10を介してカールして密封し、電気二重層キャパシタ100を作成した。この電気二重層キャパシタ100の直径は 8mm であり、長さは 20mm であった。

【0024】〔実施例2〕活性炭粉末（比表面積 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $6\mu\text{m}$ ）とケッチェンブラック粉末にトルエンを添加し、ボールミル中で混合した後、フルオロオレフィンビニルエーテル共重合体を主剤としポリイソシアネート類を架橋剤とする商品名ルミフロンLF200C（旭硝子社製）を、主剤/硬化剤（架橋剤）の重量比率を $5/1$ として添加し、更にトルエンを添加し、再度ボールミル中で混合し、活性炭、ケッチェンブラック及びバインダーからなる固形分を 12 重量%含むスラリーを得た。幅 10cm 、長さ 30cm 、厚さ $30\mu\text{m}$ のアルミニウムエッチング箔の片面にこのスラリーをドクターブレード法によりコートし、 80°C で3時間乾燥した後 120°C で30分間硬化させ、次いで箔の裏面にも同様にコートして乾燥、硬化させ、シート状電極を得た。このシート状電極を $58\text{mm}\times13\text{mm}$ の大きさに切り出し、図1に示すような電極4、5を得た。電極4、5は、それぞれ、アルミニウムエッチング箔からなる集電体箔3の両面に、活性炭、アセチレンブラックおよびポリイソシアネート類で架橋されたフルオロオレフィンビニルエーテル共重合体からなる分極性電極1、2がコートされた構成となっている。次に、分極性電極1、2の一部を剥し、この部分にアルミニウム製タブ端子8、9を溶接してそれぞれの電極4、5と接続し、電極4、5をセパレータ6を介して巻回し、 130°C で5時間真空乾燥し、実施例1と同じ組成の電解液を素子に含浸し、アルミニウムケース7中に挿入し、封口

ゴム 10 を介してカールして密封し、電気二重層キャパシタ 100 を作成した。この電気二重層キャパシタ 100 の直径は 8 mm であり、長さは 20 mm であった。

【0025】〔実施例 3〕活性炭粉末（比表面積 2200 m²/g、平均粒径 5 μm）、ケッチェンブラックからなる混合物に酢酸ブチルを添加しボールミル中で混合した。ついで、テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体を主剤としアミン類を架橋剤とする商品名エイトシール F-1205（旭硝子社製）を、主剤/硬化剤

（架橋剤）の重量比率を 5/1 として添加し、活性炭、ケッチェンブラック及びバインダーからなる固形分を 12 重量%含むスラリーを得た。あらかじめ部分的にテープによりマスキングされた、幅 10 cm 厚み 50 ミクロンの粗面化されたステンレス箔の片面にダイコーターによりこのスラリーを塗布した。ついで 100℃で 30 分乾燥した後、200℃で 30 分間硬化せしめた。次に、箔の裏面にも同様にスラリーを塗布し、乾燥、硬化せしめ、図 2 に示したように、マスキングテープをはがして、2 cm×4 cm の活性炭の付着していない集電端子 20、21 と 10 cm×10 cm の活性炭の付着した部分 22、23 とをそれぞれ有する電極 26、27 を打ち抜いた。この活性炭の付着した部分 22、23 には、活性炭、ケッチェンブラックおよびアミン類で架橋されたテトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体からなる分極性電極がコートされている。次に、電極 26、27 をセパレータ 28 を介して対向せしめ、合計で 30 枚の正極 27 と 30 枚の負極 26 とをセパレータ 28 を介して順次積層し、それぞれの集電端子 20 および 21 を集電体リード 30 および 31 にかしめ接続して素子を形成した。この素子を、200℃で 3 時間真空乾燥した後アルミニウムケース 32 中に収納し、正極端子 33 および負極端子 34 を有する上蓋 35 で密封し、注液口（図示せず）より 1 モル/リットルのテトラエチルホスホニウムテトラフルオロボレートを含むプロピレンカーボネート溶液を素子に含浸して、角型電気二重層キャパシタ 200 を作成した。この角型電気二重層キャパシタ 200 の寸法は、高さが 127 mm、幅が 114 mm、厚さが 30 mm であった。

【0026】〔実施例 4〕実施例 1 において、185℃におけるロールプレスの替わりに、室温においてロールプレスしたほかは実施例 1 と同様にして電気二重層キャパシタ 100 を作製した。

【0027】〔比較例 1〕実施例 1 と同じ活性炭粉末とアセチレンブラックとを、水とメタノールの混合溶液中に均一に分散させた分散液を作成し、一方では、カルボキシメチルセルロースを水に溶解させた溶液を作成した。両液をボールミル中で混合して、活性炭、アセチレンブラックおよびカルボキシメチルセルロースからなる*

* 固形分を 15 重量%含むスラリーを得た。固形分の組成は、活性炭 75 重量%、アセチレンブラック 14 重量%、カルボキシメチルセルロース 11 重量%である。実施例 1 と同じアルミニウムエッチング箔の両面に、バーコーターによるコートと、150℃での乾燥をそれぞれ施してシート状電極を得た。得られたシート状電極から 2 枚の 58 mm×13 mm の電極 4、5 を切り出し、実施例 1 と同様にして、直径 8 mm 長さ 20 mm の電気二重層キャパシタ 100 を作製した。

10 【0028】〔比較例 2〕実施例 1 と同じ活性炭粉末とアセチレンブラックにテトラフルオロエチレン微粉末を水およびメタノールを加えてロール混練りし、実施例 1 と同じアルミニウムエッチング箔からなる集電体箔の両面にコートしてロール圧延し、シート状電極を形成した。集電体箔上の分極性電極の組成は、活性炭 75 重量%、アセチレンブラック 14 重量%、ポリテトラフルオロエチレン 11 重量%であった。得られたシート状電極から 2 枚の 58 mm×13 mm の電極 4、5 を切り出し、実施例 1 と同様にして直径 8 mm 長さ 20 mm の電気二重層キャパシタ 100 を作製した。

20 【0029】〔比較例 3〕実施例 1 と同じ活性炭粉末とアセチレンブラックの混合物に、ポリテトラフルオロエチレンを 60 重量%含む水性デスパーションと、ポリビニルピロリドンとを添加してボールミル中で混合し、活性炭とアセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレンとポリビニルピロリドンからなる固形分を 15 重量%含むスラリーを得た。固形分の組成は活性炭 65 重量%、アセチレンブラック 10 重量%、ポリテトラフルオロエチレン 12 重量%、ポリビニルピロリドン 13 重量%である。実施例 1 と同じアルミニウムエッチング箔に、このスラリーのバーコーターによるコートと 100℃での乾燥を両面に施してシート状電極を得た。得られたシート状電極から 2 枚の 58 mm×13 mm の電極 4、5 を切り出し、実施例 1 と同様にして直径 8 mm 長さ 20 mm の電気二重層キャパシタ 100 を作製した。

30 【0030】実施例 1、2 及び 4 並びに比較例 1～3 の電気二重層キャパシタ 100 の定格電圧はいずれも 2.8 V である。実施例 3 の電気二重層キャパシタ 200 の定格電圧は 2.5 V である。初期の容量と直流電流放電により求めた初期内部抵抗とを測定した後、70℃で定格電圧を印加した状態で 1000 時間経過した後容量と内部抵抗とを再び測定した。容量については、初期容量からの容量変化率(%)を算出して示した。実施例 1 から 4 および比較例 1 から 3 における測定結果を表 1 に示す。

【0031】

【表 1】

番号		初期性能		1000時間後	
		容量 (F)	抵抗 (Ω)	容量低下 (%)	抵抗 (Ω)
1	実施例 1	1.0	0.25	8	0.50
2	実施例 2	1.0	0.35	12	0.65
3	実施例 3	1050	0.001	20	0.003
4	実施例 4	1.0	0.50	20	0.95
5	比較例 1	1.0	1.5	35	4
6	比較例 2	1.0	3.8	50	10
7	比較例 3	1.0	1.0	80	80

【0032】表1によれば、本発明の実施例においては、内部抵抗が小さい電気二重層キャパシタが得られている。また、70℃で2.8V印加したまま1000時間経過した後においても、本発明の実施例に係る電気二重層キャパシタは初期容量からの容量変化率が小さく、小さい内部抵抗が保持され、非常に信頼性と耐久性の高い電気二重層キャパシタが得られている。さらに、実施例1と実施例4とを比較すれば、185℃でロールプレスした実施例1の方が、室温でロールプレスした実施例4よりも優れた特性を示していることがわかる。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、内部抵抗が低く、信頼性と耐久性の高い電気二重層キャパシタを得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1、2及び4並びに比較例1～3の電気二重層キャパシタの構造を説明するための部分断面斜視図である。

【図2】本発明の実施例3の角型電気二重層キャパシタに用いられる正極および負極の構造および積層方法を説*

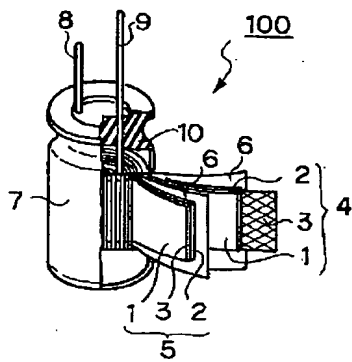
*明するための斜視図である。

【図3】本発明の実施例3の角型電気二重層キャパシタの構造を説明するための部分断面斜視図である。

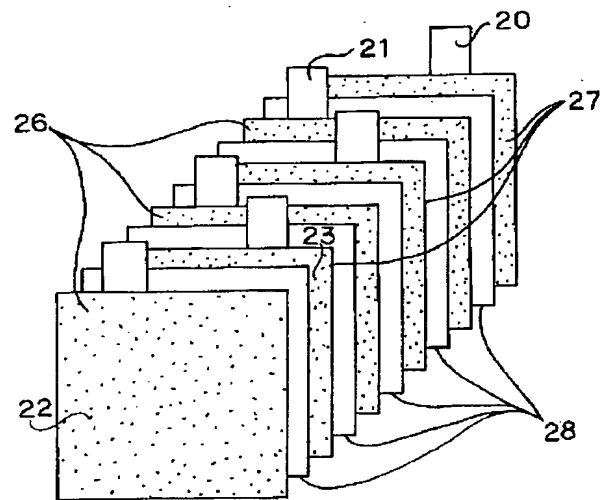
【符号の説明】

- 1、2…分極性電極
- 3…集電体箔
- 4、5…電極
- 6、28…セパレータ
- 7…アルミニウムケース
- 8、9…アルミニウム製タブ端子
- 10…封口ゴム
- 20、21…集電端子
- 22、23…活性炭の付着した部分
- 26…負極
- 27…正極
- 30、31…集電体リード
- 32…アルミニウムケース
- 33…正極端子
- 34…負極端子
- 35…上蓋

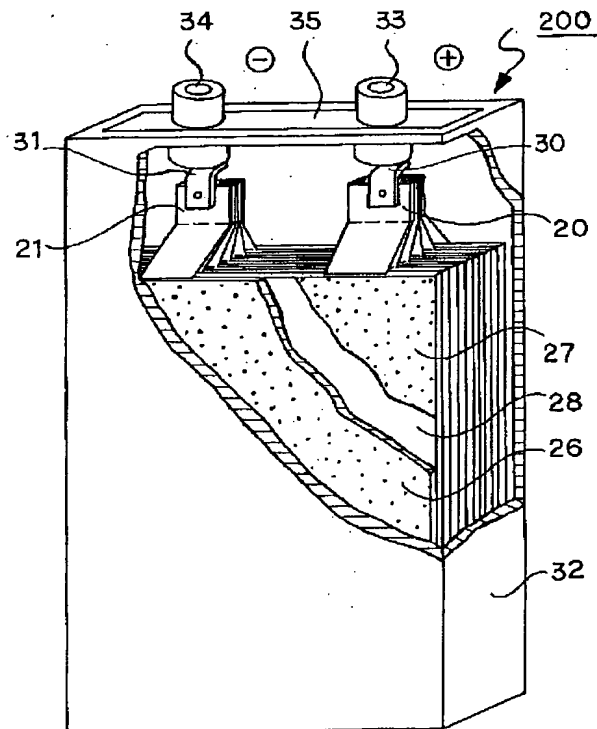
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 森本 剛
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 池田 克治
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 小林 真直
神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号
エルナー株式会社内